

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 602 638 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93120311.1**

(22) Anmeldetag: **16.12.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C07F 15/00**, B01J 31/22,
C07C 245/22, C08G 77/38,
C08L 83/05, C07C 245/24,
C07C 255/65, C07F 7/08,
B01J 31/24

(30) Priorität: **16.12.92 DE 4242469**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.06.94 Patentblatt 94/25

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Hanns-Seidel-Platz 4
D-81737 München(DE)

(72) Erfinder: **Dr. Jochen Dauth**
Piracherstrasse 78
D-84489 Burghausen(DE)
Erfinder: **Peetz, Udo**
Kreuzfelsen 2
D-84489 Burghausen(DE)
Erfinder: **Dr. Deubzer, Bernward**
Virchowstrasse 14
D-84489 Burghausen(DE)

(54) **Katalystoren für Hydrosilierungsreaktionen.**

(57) Neue Katalysatoren der allgemeinen Formel

MX_aY_b ,

wobei M Pt, Pd, Rh, Ru, Os oder Ir ist,
X ein Triazen-, Tetrazen-, Tetrazdien- oder Pentazdien-Ligand,
Y ein Ligand gemäß Anspruch 1,
a 1, 2, 3 oder 4 und
b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
werden beschrieben.

Die Katalysatoren fördern die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung, wobei die Katalysatoren durch Erhitzen bei Temperaturen von 50 bis 250 °C, durch Bestrahlen mit Licht, durch Zugabe von Brönsted-Säuren und/oder durch Zugabe von säurebildenden Agentien aktiviert werden.

Die Katalysatoren werden in additionsvernetzenden Organopolysiloxanzusammensetzungen und zur Umsetzung von Si-gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Organosiliciumverbindungen mit aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden organischen Verbindungen verwendet.

EP 0 602 638 A1

Die Erfindung betrifft Übergangsmetallkatalysatoren. Die Erfindung betrifft weiterhin Aryl-Alkyl-Triazenido-Übergangsmetall-Komplexe und Verfahren zu deren Herstellung. Die Erfindung betrifft weiterhin vernetzbare Zusammensetzungen und ein Verfahren zur Umsetzung von Si-gebundenen Wasserstoffatomen aufweisenden Organosiliciumverbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen aufweisenden organischen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren.

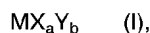
Triazenido-, Tetrazenido-, Tetrazdienido- und Pentazdienido-Übergangsmetall-Komplexe sind aus D.S. Moore et al., Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 30, Seite 1-68, 1986 bekannt.

Während Diaryl-Triazenido-Übergangsmetall-Komplexe bekannt sind, sind Aryl-alkyl-Triazenido-Übergangsmetall-Komplexe bisher nicht beschrieben. Lediglich in M. Julliard et al., Synthesis, Seite 49, 1982 ist ein Triazenido-Platinkomplex der Formel $\text{PtZ}_2(\text{ArNNNMe})_2$ ($\text{Z} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{Ar} = \text{Arylrest}$; $\text{Me} = \text{Methylrest}$) mit Antitumoraktivität beschrieben.

Es ist bekannt, daß die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an eine aliphatische Mehrfachbindung, die häufig als Hydrosilylierung bezeichnet wird, durch Katalysatoren, insbesondere Platinverbindungen, gefördert werden kann. Hierzu sei beispielsweise auf US-A 3,814,730 und US-A 2,823,218 verwiesen. Diese Katalysatoren zeichnen sich durch eine niedrige Aktivierungsenergie aus und müssen in additionsvernetzenden Systemen oftmals inhibiert werden.

Es bestand die Aufgabe Katalysatoren bereitzustellen, die eine hohe Aktivierungsenergie besitzen, keine Inhibierung in additionsvernetzenden Systemen benötigen, aber nach Aktivierung die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an eine aliphatische Mehrfachbindung fördern. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind Katalysatoren der allgemeinen Formel

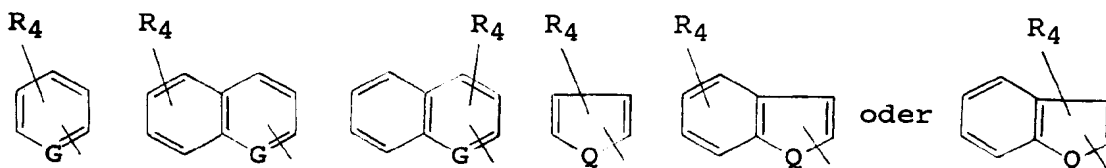


wobei M Pt, Pd, Rh, Ru, Os oder Ir ist,

X einen Triazen-, Tetrazen-, Tetrazdien- oder PentazdienLiganden ausgewählt aus der Gruppe von ANNNR, ANNNRR¹, ANNNA¹, ANR¹NNNR²A¹, ANNNNA¹, ANNNR³NNA¹ und ANNNNA¹

bedeutet, wobei R einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen Rest der Formel $-\text{SiR}_c^6 (\text{OR}^6)_{3-c}$,

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, und A und A¹ gleich oder verschieden sind, einen Rest der Formel



bedeuten, wobei G CH oder H und Q S, O oder NH ist,

R⁴ einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen Rest der Formel $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2^5$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^5$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COR}^5$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_2\text{NHR}^6$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$ oder $-\text{R}^5-\text{SiR}_c^6 (\text{OR}^6)_{3-c}$,

R⁵ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest,

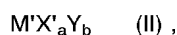
R⁶ gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest und c 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

Y gleich oder verschieden ist und einen Liganden ausgewählt aus der Gruppe von Cl, Br, I, NH₃, P(C₂H₅)₃, P(C₆H₅)₃, H, CO, 1,5-Cyclooctadien, Pyridin, Bipyridin, Acetat, Acetylacetonat, Phenylisocyanid, Ethylendiamin, Acetonitril, 2,5-Norbornadien, Nitrat, Nitrit, H₂O, Benzol, Diphenylphosphinoethan und 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan,

a 1, 2, 3 oder 4 und

b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel



wobei M' Pt, Pd, Rh und Ru ist,
X' einen Triazen-Liganden der allgemeinen Formel

5 ANNNR'

bedeutet, wobei R' einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, wobei aromatische Kohlenwasserstoffreste, bei denen der Aromat direkt am Stickstoffatom gebunden ist, ausgeschlossen sind, oder einen Rest der Formel $-\text{SiR}'_c(\text{OR}^6)_{3-c}$ bedeutet, und

10 A, Y, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß Platin-Triazenido-Komplexe der Formel



15

wobei Z Cl oder I bedeutet und A die oben dafür angegebene Bedeutung hat, ausgeschlossen sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe, dadurch gekennzeichnet, daß Triazene der Formel

20 ANNNHR'

wobei A und R' die oben dafür angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen mit Übergangsmetallverbindungen der Formel

25 M'Y_d

wobei M' und Y die oben dafür angegebene Bedeutung haben und d eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet, umgesetzt wird.

Triazenido-Komplexe von Übergangsmetallen - mit Ausnahme der Aryl-alkyl-triazenido-Komplexe von
30 Übergangsmetallen -, Tetrazenido-Komplexe von Übergangsmetallen, Tetrazdienido-Komplexe von Übergangsmetallen und Pentazdienido-Komplexe von Übergangsmetallen sowie deren Struktur sind in der eingangs genannten Literaturstelle, D.S. Moore et al., Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 30, Seite 1-68, 1986, beschrieben.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-,
35 tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclohexylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, Allyl-, Isobutenyl-, 1-Pentenyl- und 2-Methyl-1-butenylrest;
40 Alkynylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl-, 1-Propinyl- und 1-Butinylrest, und Aralkylreste, wie der Benzylrest und der α - und β -Phenylethylrest; wobei Alkylreste bevorzugt sind.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, der 3-Chlor-n-propylrest, 2-Ethylbromid und 3-Propylbromid; Hydroxyalkylreste, wie Reste der Formel $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,
45 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; Aminoalkylreste, wie der Aminomethyl- und Aminoethylrest; Carboxyalkylreste, wie Reste der Formel $-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ sowie deren Ester und Amide $-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CONH}_2$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_8\text{CONH}_2$,
einen Rest der Formel $-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; und substituierte Aralkylreste, wie der substituierte Benzylrest und
50 der substituierte α - und β -Phenylethylrest.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R und substituierte Kohlenwasserstoffreste R gelten im vollen Umfang für Kohlenwasserstoffreste R' und substituierte Kohlenwasserstoffreste R'.

Beispiele für Reste R¹, R² und R³ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, Allyl-, Isobutenyl-, 1-Pentenyl- und 2-Methyl-1-butenylrest; Alkynylreste,

wie der Ethinyl-, Propargyl-, 1-Propinyl- und 1-Butinylrest; Arylreste, wie der Phenylrest; Alkarylreste, wie der o-, m- und p-Tolylrest, p-Ethylphenyl-, p-Butylphenyl und p-Hexylphenylrest; und Aralkylreste, wie der Benzylrest und der α - und β -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R^1 , R^2 und R^3 sind, Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, der 3-Chlor-n-propylrest, 2-Ethylbromid und 3-Propylbromid; Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest, o-, m- und p-Bromphenylrest; substituierte Arylreste, wie der 4-Cyanophenyl-, 4-Nitrophenyl- und 4-Methoxyphenylrest; Hydroxyalkylreste, wie Reste der Formel $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -, HOCH_2CH_2 - und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -; Aminoalkylreste, wie der Aminomethyl- und Aminoethylrest; Carboxyalkylreste, wie Reste der Formel $-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ sowie deren Ester und Amide $-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CONH}_2$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_8\text{CONH}_2$ und einen Rest der Formel $-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$;

Carboxyarylreste, wie der 4-Carboxyphenyl-, 3-Carboxyphenylrest und Reste der Formel $4\text{-CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4$ -, $4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4$ - und $4\text{-H}_2\text{NCOC}_6\text{H}_4$ -; und substituierte Aralkylreste, wie der substituierte Benzylrest und der substituierte α - und β -Phenylethylrest.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^4 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest;

Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, Allyl-, Isobutenyl-, 1-Pentenyl- und 2-Methyl-1-butenylrest;

Alkylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl-, 1-Propinyl- und 1-Butinylrest; und Arylreste, wie der Phenylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R^4 sind Alkylalkoxyreste, wie der Methylmethoxy-, Ethylmethoxy-, Methyllethoxy-, Ethylethoxy-, Methylisopropoxy-, Ethylisopropoxy-, Methylbutoxy- und Ethylbutoxyrest;

Aryloxyreste, wie der Phenoxyrest; substituierte Arylreste, wie der 4-Bromphenyl-, 4-Cyanophenyl-, 4-Nitrophenyl- und 4-Methoxyphenylrest; Hydroxyalkylreste, wie Reste der Formel $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -, HOCH_2CH_2 - und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -;

Aminoalkylreste, wie der Aminomethyl- und Aminoethylrest; Carboxyalkylreste, wie Reste der Formel $-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ sowie deren Ester und Amide $-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CONH}_2$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_8\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_8\text{CONH}_2$ und einen Rest der Formel $-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$;

Carboxyarylreste, wie der 4-Carboxyphenyl-, 3-Carboxyphenylrest und Reste der Formel $4\text{-CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4$ -, $4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4$ - und $4\text{-H}_2\text{NCOC}_6\text{H}_4$ -.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^5 sind lineare oder verzweigte Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 2-Methylpropyl- und Butylrest.

Beispiele für Alkylreste R^6 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; und Octylreste, wie der n-Octylrest.

Die Reste R^4 sind Substituenten des Aromaten- und Heteroaromatenrestes A bzw. A' und können sich beispielsweise, wenn A bzw. A' ein aromatischer Sechsring, wie Phenylrest ist, in ortho-, meta- oder para-Stellung befinden.

Beispiele für Katalysatoren sind solche der Formel

PtX_aY_b mit $a = 2$ oder 4 und $b = 2, 1$ oder 0

PdX_aY_b mit $a = 1$ oder 2 und $b = 0$ oder 1

RuX_aY_b mit $a = 1, 2, 3$ oder 4 und $b = 0, 1, 2$ oder 3

RhX_aY_b mit $a = 1, 2$ oder 3 und $b = 0, 1$ oder 2

OsX_aY_b mit $a = 3$ oder 4 und $b = 0, 1, 2$ oder 3

IrX_aY_b mit $a = 1, 2, 3$ oder 4 und $b = 0, 1, 2$ oder 3 ,

wobei X und Y die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt als Katalysatoren sind die Triazenido-Komplexe, insbesondere mit dem Liganden ANNNR, und die Pentazdienido-Komplexe mit dem Liganden ANNNNA'.

Bevorzugte Beispiele für den Triazen-Liganden ANNNR sind solche der Formel

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$

$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$,

$p\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ und

$p\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$

wobei x 1, 3, 5, 7, 11 und 17, insbesondere 1, 5, 7 und 11 ist.

Bevorzugte Beispiele für die Liganden ANNNNNA¹ sind solche der Formel

p-Br-C₆H₄ NNNNNNC₆H₄-Br-p und
p-CH₃O-C₆H₄ NNNNNNC₆H₄-OCH₃-p.

5 Bevorzugte Beispiele für Katalysatoren sind solche der Formel

Pt[C₆H₅ NNN(CH₂)_xCH₃]₄
Pt[p-NO₂-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₄
Pt[p-CN-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₄
1,5-Cyclooctadien • Pt[C₆H₅ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
10 1,5-Cyclooctadien • Pt[p-NO₂-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
1,5-Cyclooctadien • Pt[p-CN-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
Pd[C₆H₅ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
Pd[p-NO₂-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
Pd[p-CN-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
15 (C₆H₅P)₃Ru[C₆H₅ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
(C₆H₅P)₃Ru[p-NO₂-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
(C₆H₅P)₃Ru[p-CN-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₂
(C₆H₅P)₃Rh[C₆H₅ NNN(CH₂)_xCH₃]
(C₆H₅P)₃Rh[p-NO₂-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]
20 (C₆H₅P)₃Rh[p-CN-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]
Pt[p-Br-C₆H₄ NNNNNNC₆H₄-Br-p]₄
Pt[p-CH₃O-C₆H₄ NNNNNNC₆H₄-OCH₃-p]₄
1,5-Cyclooctadien • Pt[p-Br-C₆H₄ NNNNNNC₆H₄-Br-p]₂
1,5-Cyclooctadien • Pt[p-CH₃O-C₆H₄ NNNNNNC₆H₄-OCH₃-p]₂
25 Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃]₂,

wobei x 1, 3, 5, 7, 11 und 17, insbesondere 1, 5, 7 und 11 ist, und die oben genannten Triazenido-Komplexe des Platins besonders bevorzugt sind.

Die Herstellung der Triazenido-Komplexe von Übergangsmetallen - mit Ausnahme der Aryl-alkyl-triazenido-Komplexe von Übergangsmetallen -, der Tetrazenido-Komplexe von Übergangsmetallen, der
30 Tetrazdienido-Komplexe von Übergangsmetallen und der Pentazdienido-Komplexe von Übergangsmetallen ist bekannt und in D.S. Moore et al., Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 30, Seite 1-68, 1986 beschrieben.

Die Herstellung der Triazene, Tetrazene, Tetrazdiene und Pentazdiene ist bekannt und in T.P. Ahern et al., Can. J. Chem. 55, 1701 (1977) und M.A. Kelly et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1649 (1982)
35 beschrieben.

Beispiele für Triazene der Formel ANNNHR', die bei der Herstellung der Aryl-alkyl-Triazenido-Komplexe der Formel M'X'_aY_b eingesetzt werden, sind

C₆H₅ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-NO₂-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃
40 p-CN-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-CH₃-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-H₃COCO-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-CH₃NHCO-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃
45 p-CH₃O-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-(CH₃)₂N-C₆H₄ NNN(CH₂)_xCH₃,
wobei C₆H₅ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-NO₂-C₆H₅ NNNH(CH₂)_xCH₃
p-CN-C₆H₅ NNNH(CH₂)_xCH₃ und
50 p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄ NNNH(CH₂)_xCH₃

(x ist 1, 3, 5, 7, 11 und 17, insbesondere 1, 5, 7 und 11) bevorzugte Beispiele sind.

Beispiele für Übergangsmetallverbindungen der Formel M'Y_d, die bei Herstellung der Aryl-alkyl-Triazenido-Komplexe der Formel M'X'_aY_b eingesetzt werden, sind

PtCl₂, PtJ₂, [(C₆H₅)₃P]₂PtCl₂, [(C₂H₅)₃P]₂PtCl₂, PtCl₄, Pt(H₂NCH₂CH₂NH₂)Cl₂, Pt(NH₃)₂Cl₂, PtBr₂, PtJ₂,
55 1,5-Cyclooctadien • PtCl₂, Pd(CH₃CN)₂Cl₂, PdBr₂, 1,5-Cyclooctadien • PdCl₂, [(C₆H₅)₃P]₂PdCl₂, PdCl₂,
RuCl₃, Ru(NH₃)₆Cl₂, [(C₆H₅)₃P]₃RuCl₂, RhCl₃, RhBr₃, [(C₆H₅)₃P]₃RhCl, (1,5-Cyclooctadien)₂Pt, 1,3-Divinyl-
1,1,3,3-tetramethyldisiloxanplatinkomplex (z.B. Pt₂[1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan]₃), Pd[bis-(1,2-di-
phenyl-phosphinoethan)], Hexarhodiumhexadecacarbonyl und Trirutheniumdodecacarbonyl, wobei PtCl₄

1,5-Cyclooctadien • PtCl₂

PtJ₂

1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanplatinkomplex

PdCl₂

5 [(C₆H₅)₃P]₃RuCl₂ und

[(C₆H₅)₃P]₃RhCl bevorzugt sind.

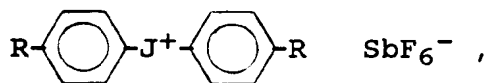
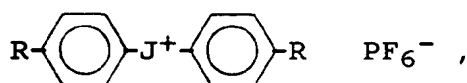
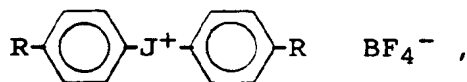
Beispiele für Basen, die bei Herstellung der Aryl-alkyl-Triazenido-Komplexe der Formel M'X_aY_b eingesetzt werden, sind n-Butyllithium, Triethylamin, Piperidin, Pyridin, NaOCH₃ und NaNH₂, wobei n-Butyllithium und Triethylamin bevorzugt sind.

10 Das Verfahren zur Herstellung der Aryl-alkyl-Triazenido-Komplexe M'X_aY_b wird vorzugsweise in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, wie n-Hexan, Toluol, Methylenchlorid, Chloroform, Aceton oder Tetrahydrofuran durchgeführt, kann aber auch in Gegenwart eines Gemisches aus Wasser und organischem Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Tetrahydrofuran durchgeführt werden.

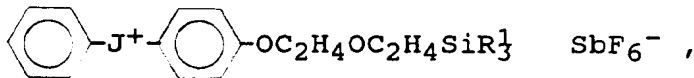
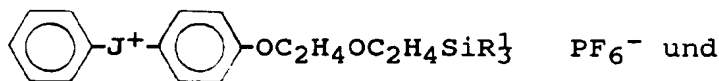
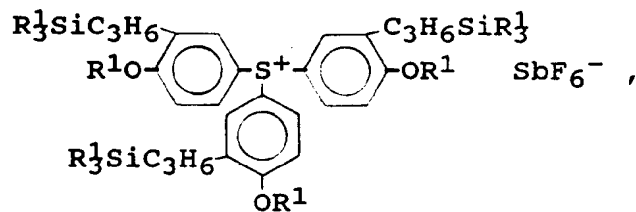
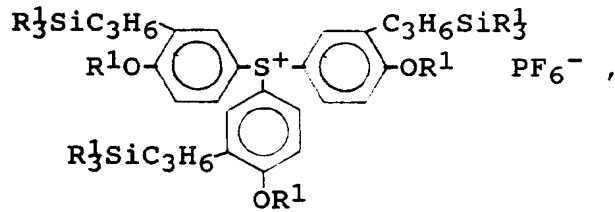
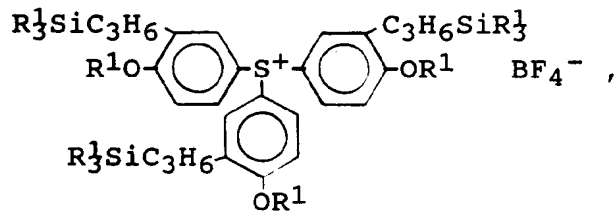
15 Das Verfahren zur Herstellung der Aryl-alkyl-Triazenido-Komplexe M'X_aY_b wird vorzugsweise bei Temperaturen von 0 °C bis 50 °C beim Druck der umgebenden Atmosphäre und unter Lichtausschluß durchgeführt. Das organische Lösungsmittel bzw. das Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser wird vorzugsweise nach der Umsetzung entfernt.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Aktivierung der erfindungsgemäßen Katalysatoren durch Erhitzen bei Temperaturen von 50 °C bis 250 °C und/oder durch Bestrahlen mit Licht und/oder durch Zugabe von Brönsted-Säuren und/oder durch Zugabe von säurebildenden Agentien.

Bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren hängt die Aktivierungstemperatur vom Liganden X und dem Übergangsmetallatom M des jeweiligen Komplexes ab. Als Licht mit dem die erfindungsgemäßen Katalysatoren aktiviert werden können, ist Ultraviolettlicht bevorzugt. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultraviolettlicht im Bereich von 200 bis 400 nm aussenden. Die Aktivierung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann durch Erhitzen bei Temperaturen von 50 °C bis 250 °C und zusätzlich durch Bestrahlen mit Licht, bevorzugt Ultraviolettlicht, erfolgen. Beispiele für Brönsted-Säuren sind Essigsäure, HNO₃, H₂SO₄ und HCl. Als säurebildende Agentien werden vorzugsweise Jodonium- oder Sulfoniumsalze verwendet. Bevorzugt werden solche Jodonium- oder Sulfoniumsalze, wie in den deutschen Anmeldungen P 41 42 327.5 und P 42 19 376.1 beschrieben, verwendet. Beispiele für Jodonium- und Sulfoniumsalze sind solche der Formel



wobei R einen C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, wie n-Dodecylrest, bedeutet,



wobei R¹ einen C₁-C₄-Kohlenwasserstoffrest, wie n-Butyl-, Methyl-, Ethyl- oder Propylrest bedeutet.

Die Jodonium- und Sulfoniumsalze eliminieren bei Bestrahlung mit Licht, bevorzugt Ultraviolettlicht, starke Säuren.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können in allen vernetzbaren Organopolysiloxanzusammensetzungen verwendet werden, in denen auch bisher Katalysatoren verwendet werden konnten, die die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördern.

Gegenstand der Erfindung sind daher vernetzbare Organopolysiloxanzusammensetzungen enthaltend

(1) Organopolysiloxane, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

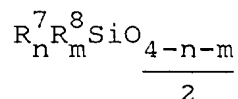
(2) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder anstelle von (1) und (2)

(3) Organopolysiloxane, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, und

(4) Katalysatoren gemäß Formel (I).

Unter Resten mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sind auch Reste mit cycloaliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen zu verstehen.

Als Organopolysiloxane (1), die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



5

wobei R^7 einen einwertigen von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest und

R^8 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, n 0, 1, 2 oder 3,

m 0, 1 oder 2

und die Summe $n + m$ 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 2 Reste R^8 je Molekül vorliegen, verwendet. Die Organopolysiloxane (1) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 100 bis 10 000 mPa·s bei 25 °C.

15

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^7 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethyl-pentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

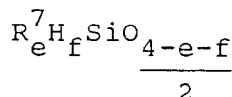
20

Beispiele für Reste R^8 sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 1-Butenyl- und 1-Pentenylrest; und Alkinyreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest.

25

Als Organopolysiloxane (2), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel

30



wobei R^7 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

e 0, 1, 2 oder 3,

f 0, 1 oder 2

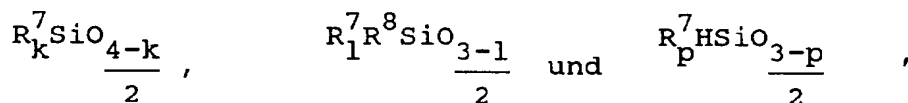
und die Summe von $e + f$ 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen, verwendet. Die Organopolysiloxane (2) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa·s bei 25 °C.

40

Als Organopolysiloxane (3), die aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen und anstelle von Organopolysiloxanen (1) und (2) verwendet werden können, werden vorzugsweise solche aus Einheiten der Formel

45



50

wobei R^7 und R^8 die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

k 0, 1, 2 oder 3,

l 0, 1 oder 2,

p 0, 1 oder 2, ist

55

mit der Maßgabe, daß je Molekül durchschnittlich mindestens 2 Reste R^8 und durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

Beispiele für Organopolysiloxane (3) sind solche aus $\text{SiO}_{4/2^-}$, $\text{R}_3^7 \text{SiO}_{1/2^-}$, $\text{R}_2^7 \text{R}^8 \text{SiO}_{1/2^-}$ und $\text{R}_2^7 \text{HSiO}_{1/2^-}$ Einheiten, sogenannte MQ-Harze, wobei diese Harze T-Einheiten ($\text{R}^7 \text{SiO}_{3/2}$) und D-Einheiten ($\text{R}_2^7 \text{SiO}$) enthalten können.

Die Organopolysiloxane (3) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 100 bis 100 000 mPa·s bei 25 °C bzw. sind Feststoffe mit Molekulargewichten von 5 000 bis 50 000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 1 000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt 10 bis 100 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Übergangsmetall Pt, Pd, Ru, Rh, Os oder Ir und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1) und (2) bzw. auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (3), eingesetzt.

Obwohl nicht bevorzugt, können bei den vernetzbaren Organopolysiloxanzusammensetzungen Inhibitoren mitverwendet werden. Beispiele für Inhibitoren sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylthylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25 °C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung gemäß US-A 3,445,420, wie 1-Ethynylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, Inhibitoren gemäß US-A 2,476,166, wie eine Mischung aus Diallylmalolat und Vinylacetat, und Inhibitoren gemäß US 4,504,645, wie Maleinsäuremonoester.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können weiterhin bei allen Verfahren zur Umsetzung von Si-gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Organosiliciumverbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen aufweisenden organischen Verbindungen eingesetzt werden, bei denen auch bisher die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren eingesetzt werden konnten.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Umsetzung von Si-gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Organosiliciumverbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen aufweisenden organischen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren gemäß Formel (I).

Unter organischen Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen sind auch organische Verbindungen mit cycloaliphatischen Mehrfachbindungen zu verstehen.

Beispiele für Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organosiliciumverbindungen sind Silane mit einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül, wie Trichlorsilan, Dimethylchlorsilan, Dimethylethoxysilan, Methyl-diethoxysilan, Methyl-dichlorsilan und Triethoxysilan, und Organopolysiloxane mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül, wie α,ω -Dihydrogen[dimethylpolysiloxan], Tetramethyldisiloxan, Tetramethylcyclotetrasiloxan, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten und Trimethylsiloxylhydrogensilan.

Beispiele für aliphatische Mehrfachbindungen aufweisende organische Verbindungen sind Verbindungen mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, wie Styrol, Allylglycidether, Allylcyanid, Allylacetat, Allylbernsteinsäureanhydrid, Glycolmonoallylether, Allylmethacrylat, Allylamin und Cyclohexen und Verbindungen mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung, wie Acetylen und Butinol.

Herstellung der Triazene (im wässrigen System):

0,25 mol des jeweils in Tabelle 1 genannten Anilin-Derivats wurden in 200 ml 10 %iger wässriger Salzsäure gelöst, dann mit 1 g Aktivkohle 5 Minuten gerührt, und filtriert. Das Filtrat wurde bei 0 °C unter Lichtausschluß mit einer Lösung von 17,25 g (0,25 mol) Natriumnitrit in 30 g Wasser versetzt. Nach 15 Minuten wurde bei 0 °C 1 mol des jeweils in Tabelle 1 genannten Alkylamins zugetropft und bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Nach Zugabe von organischem Lösungsmittel wurde mit 3 x 50 ml Wasser (bzw. bei Bedarf mit verdünnter Essigsäure) ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde bei Raumtemperatur im Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck eingeeengt. Mögliche Anteile von Pentazdiennebenprodukten können in methanolischer Lösung bei -65 °C als Feststoff abgetrennt werden. Es wurden die in Tabelle 1 genannten Produkte mit Ausbeuten zwischen 60% und 80% erhalten.

Herstellung der Triazene (im organischen System):

0,2 mol des jeweils in Tabelle 1 genannten Anilin-Derivats wurden in 100 ml Aceton gelöst, dann mit 1 g Aktivkohle 5 Minuten gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde bei -5 °C unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß mit 24,59 g (0,25 mol) wasserfreier Schwefelsäure versetzt und 20 Minuten gerührt. Dann wurden 20,62 g (0,2 mol) n-Butylnitrit zugetropft und weitere 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Schließlich wurden 0,5 mol

des jeweils in Tabelle 1 genannten Alkylamins zugetropft und nochmals 2 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde dreimal mit 50 ml wäßriger Salzsäure ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck bis zur Gewichtskonstanz eingeeengt. Es wurden die in Tabelle 1 genannten Produkte in Ausbeuten zwischen 70% und 80% erhalten.

Tabelle 1

Anilin-Derivat	Alkylamin	Triazen
Anilin	n-Hexylamin	1-Phenyl-3-n-hexyl-1-triazen
p-Nitroanilin	n-Octylamin	1-[4-Nitrophenyl]-3-n-octyl-1-triazen
p-Cyanoanilin	n-Hexylamin	1-[4-Cyanophenyl]-3-n-hexyl-1-triazen

Herstellung der Pentazdiene:

20 mmol des jeweils in Tabelle 2 genannten Anilin-Derivats wurden in 40 ml 10 %iger wäßriger Salzsäure (109 mmol) gelöst, mit 0,5 g Aktivkohle 5 Minuten gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde bei -5 °C unter Lichtausschluß mit einer Lösung von 1,38 g (20 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser versetzt, und nach 15 Minuten wurde bei 0 °C 10 ml einer 25 %igen Ammoniaklösung (147 mmol) zudosiert. Bei Raumtemperatur wurde eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von 100 ml organischem Lösungsmittel wurde dreimal mit 50 ml Wasser (bzw. bei Bedarf mit verdünnter Essigsäure) ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Pentazdiene wurden ohne Aufreinigung (Explosionsgefahr) mit den Übergangsmetallen umgesetzt.

Tabelle 2

Anilin-Derivat	Produkt
Anilin	1,5-Diphenyl-1,4-pentazdien
p-Brom-Anilin	1,5-Di[4-bromphenyl]-1,4-pentazdien
p-Methoxy-Anilin	1,5-Di[4-methoxyphenyl]-1,4-pentazdien

Beispiel 1:

2,5 g (12,1 mmol) 1-Phenyl-3-n-hexyl-1-triazen, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, wurden unter Lichtausschluß mit 20 ml n-Hexan bei -10 °C vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden langsam 8 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium (12,8 mmol) in Hexan zudosiert. Nach 20 Minuten wurde eine Lösung von 1,02 g (3,02 mmol) PtCl_4 in 50 ml Tetrahydrofuran zugetropft, und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur und bei reduziertem Druck einrotiert, der Rückstand mit 50 ml n-Hexan aufgenommen, filtriert, und das Filtrat abermals bei Raumtemperatur einrotiert. Es wurden 2,44 g (80 % Ausbeute) des Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplexes erhalten.

Beispiel 2:

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 6,05 mmol anstelle 12,1 mmol 1-Phenyl-3-n-hexyl-1-triazen, 6,4 mmol anstelle 12,8 mmol n-Butyllithium und 3,02 mmol 1,5-Cyclooctadien- PtCl_2 anstelle 3,02 mmol PtCl_4 eingesetzt wurden. Es wurde der 1,5-Cyclooctadien-bis (1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex erhalten.

Beispiel 3:

55,69 g (0,2 mol) 1-[4-Nitrophenyl]-3-n-octyl-1-triazen, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, wurde unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß in 300 ml Toluol vorgelegt und mit 20,24 g (0,2 mol) trockenem Triethylamin versetzt. Nach 10 Minuten wurde eine Lösung von 16,84 g (0,05 mol) PtCl_4 in 40

ml Tetrahydrofuran zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur (bzw. 8 Stunden bei 40 ° C) gerührt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur und reduziertem Druck auf die Hälfte eingengt, auf -10 ° C gekühlt, filtriert und schließlich bis zur Massenkonzanz einrotiert. Es wurden 54,07 g (83 % Ausbeute) des Tetrakis[1-(4-nitrophenyl)-3-n-octyl-1-triazenido]platinkomplexes erhalten.

5

Beispiel 4:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 0,2 mol 1-[4-Cyanophenyl]-3-n-hexyl-1-triazen, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, anstelle von 0,2 mol 1-[4-Nitrophenyl]-3-n-octyl-1-triazen eingesetzt wird. Es wurde der Tetrakis[1-(4-cyanophenyl)-3-n-hexyl-1-triazenido]-platinkomplex erhalten.

10

Beispiel 5:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 0,1 mol anstelle von 0,2 mol 1-(4-Nitro-phenyl)-3-n-octyl-1-triazen, 0,1 mol anstelle von 0,2 mol Triethylamin und 0,05 mol 1,5-Cyclooctadien•PtCl₂ anstelle von 0,05 mol PtCl₄ eingesetzt wurden. Es wurde der 1,5-Cyclooctadien-bis[1-(4-nitrophenyl)-3-n-octyl-1-triazenido]platinkomplex erhalten.

15

20 Beispiel 6:

4,62 g (22,5 mmol) 1-Phenyl-3-n-hexyl-1-triazen, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, wurden unter Lichtausschluß in 20 ml Toluol bei -10 ° C vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden langsam 15,6 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium (25 mmol) in Hexan zudosiert. Nach 20 Minuten wurde eine Lösung von 2 g PdCl₂ in 150 ml Tetrahydrofuran zugetropft und es wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck einrotiert, der Rückstand mit 100 ml n-Hexan bei -45 ° C aufgeschlämmt, filtriert, und das Filtrat wurde wieder bei Raumtemperatur einrotiert. Es wurden 4,17 g (72 % Ausbeute) des Bis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)palladiumkomplexes erhalten.

25

30 Beispiel 7:

1,06 g (5,16 mmol) 1-Phenyl-3-n-hexyl-1-triazen, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, wurden unter Lichtausschluß in 20 ml Toluol bei -10 ° C vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden langsam 3,75 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium (6 mmol) in Hexan zudosiert. Nach 20 Minuten wurde eine Lösung von 2,47 g (2,58 mmol) Tris(triphenylphosphin)ruthenium(II)chlorid in 150 ml Tetrahydrofuran zugetropft, und es wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck einrotiert, der Rückstand mit 100 ml n-Hexan bei -45 ° C aufgeschlämmt, filtriert, und das Filtrat wurde wieder bei Raumtemperatur einrotiert. Es wurden 2,27 g (68 % Ausbeute) des Tris-(triphenylphosphin)bis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)rutheniumkomplexes erhalten.

35

40

Beispiel 8:

Die Arbeitsweise von Beispiel 7 wird wiederholt mit der Abänderung, daß 2,39 g Tris-(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid anstelle von 2,47 g Tris(triphenylphosphin)ruthenium(II)chlorid, 0,53 g (2,58 mmol) anstelle von 1,06 g (5,16 mmol) 1-Phenyl-3-n-hexyl-1-triazen und 1,88 ml (3 mmol) anstelle von 3,75 ml (6 mmol) n-Butyllithium eingesetzt wurden. Es wurde der Tris (triphenylphosphin)1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenidorhodiumkomplex erhalten.

45

Beispiel 9:

Zu 3 g (7,4 mmol) 1,5-Di(4-bromphenyl)-1,4-pentazdien, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, gelöst in 200 ml Toluol, wurden unter Lichtausschluß und bei 0 ° C unter Stickstoffatmosphäre langsam 6 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium (9,6 mmol) in Hexan zudosiert. Nach 20 Minuten wurde eine Lösung von 0,623 g (1,85 mmol) PtCl₄ in 50 ml Tetrahydrofuran zugetropft, und es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck einrotiert, in 100 ml Toluol gelöst, auf -45 ° C gekühlt, filtriert und wieder bei Raumtemperatur einrotiert. Es wurden 2,68 g (80 % Ausbeute) des Tetrakis[1,5-di(4-bromphenyl)-1,4-pentazdienido]platinkomplexes erhalten.

50

55

Beispiel 10:

Die Arbeitsweise von Beispiel 9 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 3,7 mmol 1,5-Cyclooctadien-PtCl₂ anstelle von 1,85 mmol PtCl₄ eingesetzt wurden. Es wurde der 1,5-Cyclooctadien-bis[1,5-di(4-bromphenyl)-1,4-pentazdienido]platinkomplex erhalten.

Beispiel 11:

6,41 g (22,5 mmol) 1,5-Di(4-methoxyphenyl)-1,4-pentazdien, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, wurden unter Lichtausschluß in 20 ml Toluol bei -10 °C vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden langsam 15,6 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium (25 mmol) in Hexan zugesetzt. Nach 20 Minuten wurde eine Lösung von 2 g (11,25 mmol) PdCl₂ in 150 ml Tetrahydrofuran zugetropft und es wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck einrotiert, der Rückstand mit 100 ml n-Hexan bei -45 °C aufgeschlämmt, filtriert, und das Filtrat wurde wieder bei Raumtemperatur einrotiert. Es wurden 5,46 g (72 % Ausbeute) des Bis[1,5-di(4-methoxyphenyl)-1,4-pentazdienido]palladiumkomplexes erhalten.

Beispiel 12:

2 mg ($1,9 \times 10^{-6}$ mol) Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde, wurden in 0,1 ml Toluol gelöst und dann zu 7,46 g α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 500 mPa·s bei 25 °C gegeben. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck entfernt. Zur verbleibenden Reaktionsmischung wurden 0,187 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 33 mPa·s bei 25 °C, das 1,12 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, gegeben, so daß die Mischung 50 Gew.-% Platin, berechnet als Element, enthielt. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 6 Wochen stabil. Nach 5 Minuten Bestrahlen mit Ultraviolettlicht (UVA = 56 mW/cm², UVB = 12 mW/cm²) wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde ein transparentes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

Beispiel 13:

Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß nach 8 Minuten Erwärmen bei 80 °C eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt wurde. Es wurde ein transparentes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

Beispiel 14:

Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß nach 4,5 Minuten Erwärmen bei 100 °C eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt wurde. Es wurde ein transparentes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

Beispiel 15:

Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß nach 2,3 Minuten Erwärmen bei 120 °C eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt wurde. Es wurde ein transparentes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

Beispiel 16:

Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß ein α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1 000 mPa·s bei 25 °C anstelle von 500 mPa·s bei 25 °C eingesetzt wurde. Nach 5 Minuten Bestrahlen mit Ultraviolettlicht (UVA = 56 mW/cm², UVB = 12 mW/cm²) wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind

weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde ein transparentes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

Beispiel 17:

5

Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 4,9 mg ($3,7 \times 10^{-6}$ mol) Tris(triphenylphosphin) bis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)rutheniumkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 7 beschrieben wurde, anstelle von 2 mg Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex eingesetzt wurden. Die Mischung enthielt 50 Gew.-ppm Ruthenium, berechnet als Element. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 9 Wochen stabil. Nach 31 Minuten Erwärmen bei 180 °C wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde eine klare spröde Masse erhalten.

10

Beispiel 18:

15

Die Arbeitsweise von Beispiel 17 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß ein α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1 000 mPa·s bei 25 °C anstelle von 500 mPa·s bei 25 °C eingesetzt wurde. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 9 Wochen stabil. Nach 31 Minuten Erwärmen bei 180 °C wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde eine klare spröde Masse erhalten.

20

Beispiel 19:

25

Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 1,85 mg ($3,6 \times 10^{-6}$ mol) Bis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)palladiumkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 6 beschrieben wurde, anstelle von 2 mg Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex eingesetzt wurde. Die Mischung enthielt 50 Gew.-ppm Palladium, berechnet als Element. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 9 Wochen stabil. Nach 13 Minuten Erwärmen bei 170 °C wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde eine klare spröde Masse erhalten.

30

Beispiel 20:

35

Die Arbeitsweise von Beispiel 19 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß ein α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1 000 mPa·s bei 25 °C anstelle von 500 mPa·s bei 25 °C eingesetzt wurde. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 9 Wochen stabil. Nach 13 Minuten Erwärmen bei 170 °C wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde eine klare spröde Masse erhalten.

40

Beispiel 21:

45

In 0,5 g eines Organopolysiloxanharzes aus SiO_2 -, Trimethylsiloxan-, Dimethylvinylsiloxan- und Methylphenylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 1 600 mPa·s bei 25 °C, das 7,6 Gew.-% Si-gebundene Vinylgruppen enthält, wurde eine Lösung von 0,636 mg ($1,0 \times 10^{-6}$ mol) Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde, in 0,1 ml Toluol gelöst. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck entfernt, und zur verbleibenden Reaktionsmischung wurden 5 g eines Organopolysiloxanharzes aus SiO_2 -, Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogen-siloxan- und Methylphenylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 2 000 mPa·s bei 25 °C, das 0,2 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, gegeben, so daß die Mischung 21 Gew.-ppm Platin, berechnet als Element, enthielt. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 6 Wochen stabil. Bei guter Durchmischung wurde nach 15 Minuten Erwärmen bei 170 °C eine komplette Vernetzung der Masse erzielt. Es wurde eine klare unlösliche Substanz erhalten.

50

55

Beispiel 22:

Die Arbeitsweise von Beispiel 21 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 1,41 mg ($1,0 \times 10^{-6}$ mol) Tris (triphenylphosphin) bis (1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)rutheniumkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 7 beschrieben wurde, anstelle von 0,636 mg Tetrakis (1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido) platinkomplex, eingesetzt wurden. Die Mischung enthielt 20 Gew.-ppm Ruthenium, berechnet als Element. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 9 Wochen stabil. Bei guter Durchmischung wurde nach 30 Minuten Erwärmen bei 180 °C eine komplette Vernetzung der Masse erzielt. Es wurde eine klare unlösliche Substanz erhalten.

Beispiel 23:

Die Arbeitsweise von Beispiel 21 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 0,53 mg ($1,0 \times 10^{-6}$ mol) Bis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)palladiumkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 6 beschrieben wurde, anstelle von 0,636 mg Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex, eingesetzt wurden. Die Mischung enthielt 20 Gew.-ppm Palladium, berechnet als Element. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 9 Wochen stabil. Bei guter Durchmischung wurde nach 30 Minuten Erwärmen bei 170 °C eine komplette Vernetzung der Masse erzielt. Es wurde eine klare unlösliche Substanz erhalten.

Beispiel 24:

4 g eines Organopolysiloxanharzes der Formel $(\text{SiO}_2)_{510} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{232} (\text{EtO}_{1/2})_{414} (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{155} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{100}$ wurden in 16 g Toluol bei Raumtemperatur gelöst, filtriert und unter Rühren wurden 5,19 mg Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex zugemischt, so daß die Mischung 50 Gew. -ppm platin, berechnet als Element, enthielt. Nach 10 Stunden Erwärmen auf 60 °C wurde eine komplette Vernetzung der Masse erzielt. Es wurde ein steifes, leicht gelb gefärbtes Gel erhalten.

Beispiel 25:

3,55 mg ($1,96 \cdot 10^{-6}$ mol) Tetrakis[1,5-di(4-bromphenyl-1,4-pentazdienido)]platinkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 9 beschrieben wurde, wurden in 0,1 ml Toluol gelöst und dann zu 7,46 g α, ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 500 mPa·s bei 25 °C gegeben. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck entfernt. Zur verbleibenden Reaktionsmischung wurden 0,187 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 33 mPa·s bei 25 °C, das 1,12 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, gegeben, so daß die Mischung 50 Gew.-ppm Platin, berechnet als Element, enthielt. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 6 Wochen stabil. Nach 3,5 Minuten Erwärmen bei 100 °C wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde ein transparentes in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

Beispiel 26:

Die Arbeitsweise von Beispiel 25 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß die Mischung durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht (UVA = 56 mW/cm², UVB = 12 mW/cm²) anstelle durch Erhitzen bei 100 °C innerhalb von 3 Minuten vernetzt wurde.

Beispiel 27:

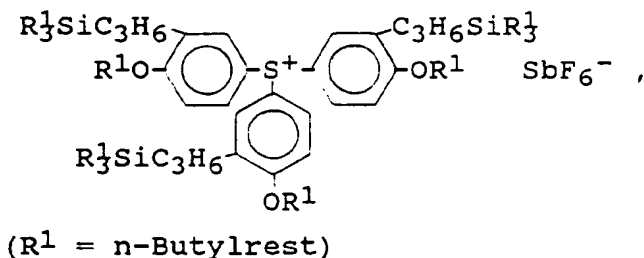
Die Arbeitsweise von Beispiel 25 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 6,56 mg Bis[1,5-di(4-methoxyphenyl-1,4-pentazdienido)]palladiumkomplex, dessen Herstellung in Beispiel 11 beschrieben wurde, anstelle von 3,55 mg Tetrakis[1,5-di (4-bromphenyl-1,4-pentazdienido)]platin-komplex eingesetzt wurden. Die Mischung enthielt 100 Gew.-ppm Palladium, berechnet als Element. Die gesamte Mischung war bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 6 Wochen stabil. Nach 22 Minuten Erwärmen bei 150 °C wurde eine komplette Vernetzung der Masse (die extrahierbaren Anteile, d.h. die nicht vernetzten Anteile, sind weniger als 5 Gew.-%) erzielt. Es wurde ein transparentes in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

Beispiel 28:

140 g (0,85 mol) Hydrogentriethoxysilan wurden mit 100 g (0,88 mol) Allylglycidether gemischt und 10 g dieser Mischung wurden mit 100 mg ($9,5 \times 10^{-5}$ mol) Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)-
 5 platinkomplex in einem Reaktionsgefäß bei 95 °C unter Normaldruck vorgelegt. Beim Zutropfen der restlichen oben genannten Mischung innerhalb von 80 Minuten, stieg die Temperatur bis auf 160 °C an. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch 30 Minuten bei 150 °C gerührt. Nach der Destillation wurde 3-Glycidoxypolytriethoxysilan als farbloses, flüssiges Produkt in 62,6 % Ausbeute erhalten.

Beispiel 29:

0,8 mg ($7,0 \cdot 10^{-7}$ mol) Tetrakis(1-phenyl-3-n-hexyl-1-triazenido)platinkomplex wurden in 0,1 ml Toluol gelöst, zu 7,46 g α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 500 mPa·s bei 25 °C gegeben und
 15 mit 0,3 g einer 50 %igen Lösung eines Sulfoniumsalzes der Formel



in Hexan (20 Gew. ppm, bezogen auf die Mischung) versetzt. Die Lösungsmittel wurden bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck entfernt, und zur verbleibenden Reaktionsmischung wurden 0,187 g eines Mischpolymerisates aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 33 mPa·s bei 25 °C, das 1,12 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, gegeben (20 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung). Die Mischung ist bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mindestens 6 Wochen stabil. Die komplette Vernetzung (extrahierbare Anteile < 5 Gew.-%) wurde durch
 35 UV-Licht (UVA = 56 mW/cm², UVB = 12 mW/cm²) in 3,2 Minuten erreicht. Es wurde ein transparentes, unlösliches Produkt erhalten.

Patentansprüche

1. Katalysatoren der allgemeinen Formel



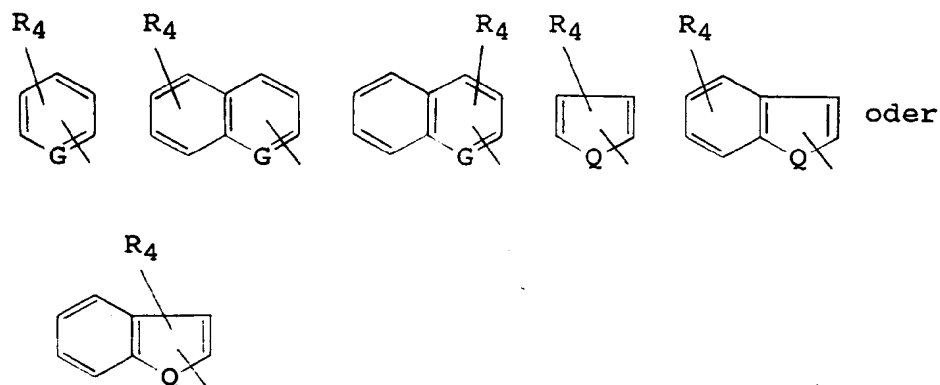
wobei M Pt, Pd, Rh, Ru, Os oder Ir ist,

X einen Triazen-, Tetrazen-, Tetrazdien- oder Pentazdien-Liganden ausgewählt aus der Gruppe von ANNNR, ANNNRR¹, ANNNA¹, ANR¹NNNR²A¹, ANNNNA¹, ANNNR³NNA¹ und ANNNNNA¹

bedeutet, wobei R einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen Rest der Formel $-\text{SiR}^6_c(\text{OR}^6)_{3-c}$,

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,

und A und A¹ gleich oder verschieden sind, einen Rest der Formel



bedeuten, wobei G CH oder N und Q S, O oder NH ist,

R^4 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen Rest der Formel -F, -Cl, -Br, -I, -H, -NH₂, -NR₂⁶, -NO₂, -OH, -OR⁶, -SH, -CN, -COOH, -COCl, -CONH₂, -COR⁶, -CHO, -SO₂NHR⁶, -SO₃H, -SO₂Cl oder -R⁵-SiR_c⁶ (OR⁶)_{3-c},

R⁵ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest,

R⁶ gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest und c 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

Y gleich oder verschieden ist und einen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe von Cl, Br, I, NH₃, P-(C₂H₅)₃, P(C₆H₅)₃, H, CO, 1,5-Cyclooctadien, Pyridin, Bipyridin, Acetat, Acetylacetonat, Phenylnitril, Ethylendiamin, Acetonitril, 2,5-Norbornadien, Nitrat, Nitrit, H₂O, Benzol, Diphenylphosphinoethan und 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan,

a 1, 2, 3 oder 4 und

b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet.

2. Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel

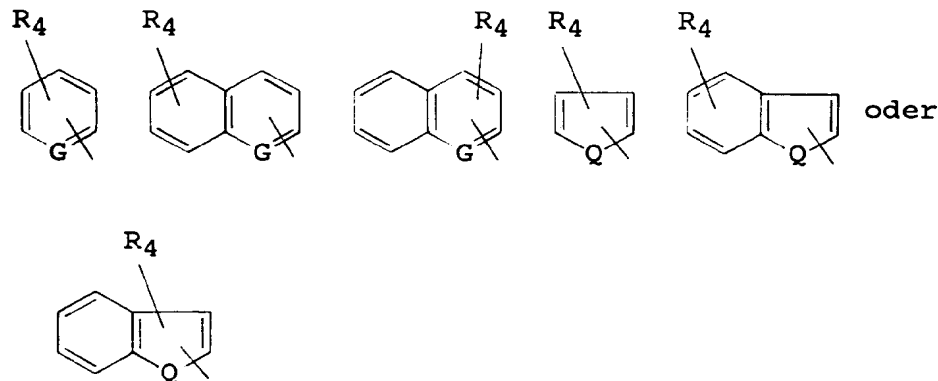


wobei M' Pt, Pd, Rh und Ru ist,

X' einen 1-Triazen-Liganden der allgemeinen Formel



bedeutet, wobei R' einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, wobei aromatische Kohlenwasserstoffreste, bei denen der Aromat direkt am Stickstoffatom gebunden ist, ausgeschlossen sind, oder einen Rest der Formel SiR_c⁶ (OR⁶)_{3-c} bedeutet, und A einen Rest der Formel



bedeuten, wobei G CH oder N und Q S, O oder NH ist,

R^4 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen Rest der Formel $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-H$, $-NH_2$, $-NR_2^6$, $-NO_2$, $-OH$, $-OR^6$, $-SH$, $-CN$, $-COOH$, $-COCl$, $-CONH_2$, $-COR^6$, $-CHO$, $-SO_2NHR^6$, $-SO_3H$, $-SO_2Cl$ oder $-R^5-SiR_c^6(OR^6)_{3-c}$,

R^5 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest,

R^6 gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest und c 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

Y gleich oder verschieden ist und einen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe von Cl, Br, I, NH_3 , $P(C_2H_5)_3$, $P(C_6H_5)_3$, H, CO, 1,5-Cyclooctadien, Pyridin, Bipyridin, Acetat, Acetylacetonat, Phenylisocyanid, Ethylendiamin, Acetonitril, 2,5-Norbornadien, Nitrat, Nitrit, H_2O , Benzol, Diphenylphosphinoethan und 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan,

a 1, 2, 3 oder 4 und

b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß Platin-Triazenido-Komplexe der Formel

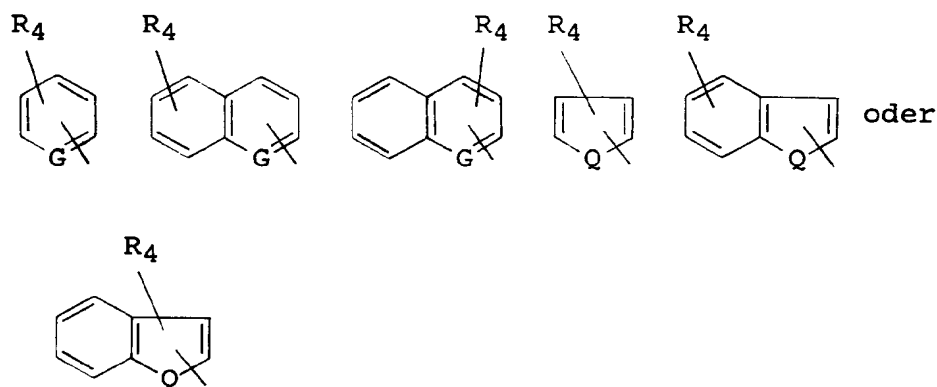


wobei Z Cl oder I bedeutet und A die oben dafür angegebene Bedeutung hat, ausgeschlossen sind.

3. Verfahren zur Herstellung der Komplexe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Triazene der Formel



wobei R' einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, wobei aromatische Kohlenwasserstoffreste, bei denen der Aromat direkt am Stickstoffatom gebunden ist, ausgeschlossen sind, oder einen Rest der Formel $-SiR_c^6(OR^6)_{3-c}$ bedeutet, und A einen Rest der Formel



bedeutet, wobei G CH oder N und Q S, O oder NH ist,

R^4 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen Rest der Formel -F, -Cl, -Br, -I, -H, -NH₂, -NR₂⁶, -NO₂, -OH, -OR⁶, -SH, -CN, -COOH, -COCl, -CONH₂, -COR⁶, -CHO, -SO₂NHR⁶, -SO₃H, -SO₂Cl oder -R⁵-SiR₃⁶ (OR⁶)_{3-c},

R^5 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest,

R^6 gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest und c 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

in Gegenwart von Basen mit Übergangsmetallverbindungen der Formel

M^*Y_d

wobei M^* Pt, Pd, Rh und Ru,

Y gleich oder verschieden ist und einen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe von Cl, Br, I, NH₃, P-(C₂H₅)₃, P(C₆H₅)₃, H, CO, 1,5-Cyclooctadien, Pyridin, Bipyridin, Acetat, Acetylacetonat, Phenylnitril, Ethylendiamin, Acetonitril, 2,5-Norbornadien, Nitrat, Nitrit, H₂O, Benzol, Diphenylphosphinoethan und 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

und d eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet, umgesetzt wird.

4. Verfahren zur Aktivierung der Katalysatoren nach Anspruch 1 durch Erhitzen bei Temperaturen von 50 °C bis 250 °C und/oder durch Bestrahlen mit Licht und/oder durch Zugabe von Brönsted-Säuren und/oder durch Zugabe von säurebildenden Agentien.

5. Vernetzbare Organopolysiloxanzusammensetzungen enthaltend

(1) Organopolysiloxane, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(2) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder anstelle von Organopolysiloxanen (1) und (2)

(3) Organopolysiloxane, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, und

(4) Katalysatoren nach Anspruch 1.

6. Verfahren zur Umsetzung von Si-gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Organosiliciumverbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen aufweisenden organischen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren nach Anspruch 1.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0311

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 3, 17. Juli 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 23725q, KAMEDA, T. 'DIHYDRO(1,3-DIPHENYLTRIAZENIDO) (BIS(1,2-DIPHENYLPHOSPHINO)BENZENE)RHODIU M' Seite 637 ; * Zusammenfassung * & JP-A-63 307 889 (RUMIERU K.K.) ---	1,2	C07F15/00 B01J31/22 C07C245/22 C08G77/38 C08L83/05 C07C245/24 C07C255/65 C07F7/08 B01J31/24
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 22, 28. Mai 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 200382u, KATO, K. ET AL. 'FUNCTIONAL DIOLEFIN POLYMERS AND RHODIUM COMPLEX CATALYSTS FOR THEIR SELECTIVE HYDROGENATION' Seite 90 ; * Zusammenfassung * & JP-A-01 289 806 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.; RUMIHERU K.K.) ---	1,2	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 6, 11. Februar 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 46319p, KAMEDA, N. ET AL. 'POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH A DIHYDRORHODIUM COMPLEX-TETRAHYDROFURAN SYSTEM' Seite 5 ; * Zusammenfassung * & KOBUNSHI RONBUNSHU Bd. 41, Nr. 11 , 1984 Seiten 679 - 683 --- -/--	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C07F B01J C07C C08G C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Februar 1994	
		Prüfer Rinkel, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0311

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)												
A	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY Bd. 139 , 1979 Seiten 349 - 354 TONIOLO, L. ET AL. 'REDUCTIVE ELIMINATION OF 1,3-DI-P-TOLYLTRIAZENE IN REACTIONS OF TRANS-(PT(PPH3)2H(P-CH3C6H4N=N=NC6H4CH3-P) WITH CO, 2,6-ME2C6H3NC, PPH3, AND PHC*CPH' * das ganze Dokument * ---	2,3													
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 20, 12. November 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 167611r, TONIOLO, L. ET AL. 'REACTIVITY OF M(ARN-N=NAR)(CO)(PPH3)2 WITH ARYLDIAZONIUM SALTS (M = RHODIUM(I), IRIDIUM(I); AR = P-CH3C6H4, P-FC6H4)' Seite 688 ; * Zusammenfassung * & INORG. CHIM. ACTA Bd. 35, Nr. 1 , 1979 Seiten L301 - L302 ---	2,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)												
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 8, 25. August 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 70786y, MAJUMDAR, A.K. ET AL. 'COORDINATION COMPLEXES OF TRANSITIONAL METALS WITH 1-PHENYL-3-.ALPHA.-PYRIDYLTRIAZENE' Seite 843 ; * Zusammenfassung * & J. INDIAN CHEM. SOC. Bd. 52, Nr. 1 , 1975 Seiten 17 - 21 --- -/--	2,3													
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt															
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Februar 1994	Prüfer Rinkel, L												
<table><thead><tr><th>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</th><th></th></tr></thead><tbody><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></tbody></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze														
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist														
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument														
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument														
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument														



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0311

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 6, 11. Februar 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 54746p, LEE, S.W. 'TETRAZENE COMPLEXES OF TRANSITION METALS' * Zusammenfassung * & DISS. ABSTR. INT. B Bd. 50 , 1990 Seite 5613 ---	2-4	
A	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY Bd. 208 , 1981 Seiten C21 - C24 OVERBOSCH, P. ET AL. 'SYNTHESIS OF METAL-TETRAAZADIENE COMPLEXES VIA LIGAND TRANSFER; TWO ROUTES TO NICKEL- OR PLATINUM-TETRAAZADIENE COMPLEXES (M(AR2N4)(L)2)' * das ganze Dokument * ---	2	
D,A	SYNTHESIS 1982 Seiten 49 - 50 JULLIARD, M. ET AL. 'SYNTHESIS OF PLATINUM COMPLEXES WITH ANTITUMOUR ACTIVITY' * das ganze Dokument * ---	2,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 20, 18. Mai 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 167625b, MOORE, D.S. ET AL. 'CATENATED NITROGEN LIGANDS PART 1. TRANSITION METAL DERIVATIVES OF TRIAZENES, TETRAZENES, TETRAZADIENES, AND PENTAZADIENES' Seite 767 ; * Zusammenfassung * & ADV. INORG. CHEM. RADIOCHEM. 1986 Seiten 1 - 68 --- -/--	2,3	
D			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Februar 1994	
		Prüfer Rinkel, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0311

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
P,X	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY Bd. 459 , 1993 Seiten 359 - 364 DAUTH, J. ET AL. 'TETRAKIS(.ETA1.-1-PHENYL -3-N-HEXYLTRIAZENIDO)PLATIN(IV), DER ERSTE HOMOLEPTISCHE ARYLALKYLTRIAZENIDOPLATIN(IV)KOMPLEX' * das ganze Dokument * -----	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchewort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Februar 1994	Prüfer Rinkel, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung F : Zwischenliteratur I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			